

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—2806

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 22 F 9/20  
C 22 C 1/00

識別記号

庁内整理番号  
6737—4K  
8019—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)1月8日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 14 頁)

⑮ チタンを主体とする焼結性合金粉末の製造法

ドイツ連邦共和国エツセン・ウルメンシュトラッセ12

⑯ 特 願 昭56—68380

⑰ 発 明 者 ホルスト・エツゲルト

⑱ 出 願 昭56(1981)5月8日

ドイツ連邦共和国エツセン・ウンタードルフシュトラッセ20

優先権主張 ⑲ 1980年5月9日 ⑳ 西ドイツ (DE) ㉑ P3017782.3

㉒ 出 願 人 テー・ハー・ゴルトシュミット

㉓ 発 明 者 ギュンター・ビュトナー  
ドイツ連邦共和国エツセン・ベディングラーダー・シュトラッセ78

・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国エツセン・ゴルトシュミットシュトラッセ10  
0

㉔ 発 明 者 ハンス・ギュンター・ドマツァー

㉕ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1. 発明の名称

チタンを主体とする焼結性合金粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

1. チタンを主体とする焼結性合金を形成する金属を任意の添加剤の存在下でカルシウム熱還元することによつてチタンを主体とする焼結性合金粉末を製造する方法において、

a) 酸化チタンに金属に対して所望の合金に相当する量の他の合金成分の酸化物を添加し、さらに還元すべき金属酸化物対アルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩のモル比1:1~6:1のアルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩を添加し、この混合物を均質化し、1000℃~1300℃の温度で6~18時間灼熱し、冷却し、かつ粒度 $\leq 1\text{ mm}$ に微粉碎し、

b) 還元すべき酸化物の酸素含量に対して1.2~2.0倍の当量の小片状カルシウムならびにペースターを還元すべき酸化物対ペースター

スターのモル比1:0.01~1:0.2で添加し、該反応バッチを混合し、この混合物を圧縮してグリュンリッゲンにし、該グリュンリッゲンを反応るつばに充填し、かつ閉鎖し、

c) この反応るつばを排気可能かつ加熱可能な反応炉中に装入し、この反応るつばを $1\cdot 10^{-4}\sim 1\cdot 10^{-6}$ バールの初期圧に排気し、2~8時間で1000℃~1300℃の温度に加熱し、次いで冷却し、

d) この反応るつばを反応炉から取出し、反応生成物を反応るつばから除去しかつ粒度 $\leq 2\text{ mm}$ に粉碎し、次に酸化カルシウムを合金粉末を溶解しない適当な溶剤で浸出し、得られる合金粉末を洗浄除去し、かつ乾燥させることを特徴とする、チタンを主体とする焼結性合金粉末の製造法。

2. 還元すべき金属酸化物対アルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩のモル比1:1~2:1のアルカリ土類金属酸化物又

はアルカリ土類金属炭酸塩をa)過程で添加する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. a) 過程でアルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩として酸化カルシウム又は炭酸カルシウムを使用する、特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 処理過程:

- a) 過程: 灼熱した酸化物混合物の冷却、  
灼熱した酸化物混合物の粉碎、  
b) 過程: 反応混合物の混合、グリュンリンゲンへの反応混合物の圧縮、  
反応るつぼ中へのグリュンリンゲンの充填、  
c) 過程: 加熱可能な炉中への反応るつぼの装入、  
d) 過程: 反応炉からの反応るつぼの取出し、  
反応るつぼからの反応生成物の除去、粉碎、浸出、反応生成物の乾燥

の1つ又はそれ以上を保護ガス雰囲気下で実

施する、特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項のいずれか1項に記載の方法。

5. 反応混合物にb)過程で粒度 $\leq 40 \mu m$ の金属粉末の形の1種類又はそれ以上の所望の合金成分を添加する、特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の方法。  
6. b) 過程で平均粒度0.5～8  $\mu m$ のカルシウム顆粒を使用する、特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の方法。  
7. プースターとして過塩素酸カリウムを使用する、特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の方法。  
8. 反応炉から流出するガス状カリウムをシリカゲルに吸収させる、特許請求の範囲第7項記載の方法。  
9. c) 過程で得られる反応生成物を $1 \cdot 10^{-4} \sim 1 \cdot 10^{-7}$ バールで600℃～1000℃の温度で1～8時間真空処理に施す、特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、チタンを主体とする焼結性合金を形成する金属の酸化物を任意の添加剤の存在下でカルシウム熱還元することによつてチタンを主体とする焼結性合金粉末を製造する方法に関する。

チタン及びチタンを主体とする合金は、特別な製作材料の性質により多種多様に使用されてきた。しかし、比較的費用のかかる製造法に制約されるので、殊にチタン合金は比較的高価である。

チタンを製造するためには、天然に産出する炭素との酸化物を塩素の存在下で還元し、四塩化チタンを得、この四塩化チタンを金属ナトリウム又はマグネシウムで還元することによつて海绵状チタンに加工する。更に、この海绵状チタンは、例えばアルミニウム及びバナジウムのような他の合金成分の添加後に溶融され、棒材、異形材又は薄板に鋳造又は圧延される。この場合、型彫成形材料は、削り屑を除去して加工

することによつて最終的形狀を生じる。この方法の欠点は、切削された合金の一部の著量を生じることである。更に、複雑に形成される成形体は、前記方法では許容される価格で製造することもできない。

この種の成形体の製造は、粉末冶金法でより良好に成功する。合金粉末の製造には、殊に2種類の方法が公知である。1つの方法は、海绵状チタンを合金成分と一緒に融解して棒状電極にすることによつて特徴づけられる。この電極は、プラズマ焰の作用下で高速回転数で回転させてダスト粉末にされ、この場合なかならず凝集塊が形成されることにより、一般的には得られる粉末は付加的に微粉碎(破碎)に施さねばならない。しかし、この所謂REP(再処理)法は、殊に装置のコストによつて極端に費用がかかり、その上バッチ重量の点で所定の電極の大きさに限定される。

合金粉末を製造するための第2の公知方法は、海绵状チタンを水素添加し、この脆い水素化

チタンを破砕し、これに粉末状の形のその他の合金成分を添加し、この混合物を緊密に破砕し、高められた温度で真空中で脱水素化し、得られる粉末を自体公知の方法で圧縮し、かつ焼結させることからなる。この方法も費用がかかり、方法技術的に満足することができない。

従つて、本発明の課題は、前記欠点を有しない、チタンを主体とする焼結性合金粉末の製造法を見出すことである。該合金粉末は、充分な嵩密度及びタッピング嵩密度を得るために一定の粒度及び粒度分布を有しなければならない。該合金粉末は、単一であるべきである、すなわちそれぞれの粉末粒子は、その組成及び構造の点で他の合金粒子に相応しなければならない。更に、該合金粉末は、焼結性が与えられないので、酸化物、窒化物、炭化物及び水素化物の析出物を含有してはならない。合金粉末は、前記の性質を合計して初めて圧縮及び焼結による成形体の製造を可能にする。従つて、該粉末は、アイソスタティックな熱間圧縮に施す

ことができるべきであり、これによつて型彫構成部材は、費用のかかる削り屑を除去する後処理なしに製造することができる。

本発明の課題は、航空機工業において機械的に高い耐荷力を有する部材の製造に好適である程度の均一性及び純度を有する合金粉末を製造することである。

西ドイツ国特許第935456号明細書から、金属化合物を還元し、場合によつては次に副生成物を除去することによつて有利に焼結体の製造に好適な合金粉末を製造する方法は、公知であり、この方法は、緊密な混合物が少なくとも1種類の金属が還元困難であり、ナトリウム、カルシウムのような金属で還元されるような金属化合物であることによつて特徴づけられる。この方法の実施態様は、還元が任意の耐火性で簡単に除去しうる物質の存在下で行なわれることを示す。

従つて、前記特許明細書には、チタン、銅及びタングステンの酸化物ならびに他の酸化物の

共還元が記載されている。しかし、この方法は、実際には採用されなかつた。それというのも、この作業法によれば、組成及び構造の点で均一な焼結性粉末を得ることができなかつたからである。しかし、前記特許明細書に記載された方法は、場合により適当な技術水準の第1歩を正しい方向に示唆するものと思われた。従つて、本発明方法は、前記の公知技術水準から出発する。

ところで、意外なことに、首記した課題は、

- a) 酸化チタンに金属に対して所望の合金に相当する量の他の合金成分の酸化物を添加し、さらに還元すべき金属酸化物対アルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩のモル比1:1~6:1のアルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩を添加し、この混合物を均質化し、1000℃~1300℃の温度で6~18時間灼熱し、冷却し、かつ粒度 $\leq 1\text{ mm}$ に微粉砕し、
- b) 還元すべき酸化物の酸素含量に対して1.2

~2.0倍の当量の小片状カルシウムならびにプースターを還元すべき酸化物対プースターのモル比1:0.01~1:0.2で添加し、この反応バッチを混合し、この混合物を圧縮してグリュンリッゲンにし、このグリュンリッゲンを反応るつぼ中に充填し、かつ閉鎖し、

- c) この反応るつぼを排気可能かつ加熱可能な反応炉中に装入し、この反応るつぼを $1\cdot 10^{-4}$ ~ $1\cdot 10^{-6}$ バールの初期圧に排気し、2~8時間1000℃~1300℃の温度に加熱し、次いで冷却し、

- d) この反応るつぼを反応炉から取出し、反応生成物をこの反応るつぼから除去し、粒度 $\leq 2\text{ mm}$ に微粉砕し、次に酸化カルシウムを合金粉末を溶解しない適当な溶剤で浸出し、得られる合金粉末を洗浄除去し、かつ乾燥させることを特徴とする

方法によつて解決できることが見い出された。

従つて、本発明方法は、特殊な方法の組合せを示す。

それ故に、前記の本発明方法によれば、所望の合金に応じて第1に合金成分の酸化物は、金属に対して所望の合金の組成に相当する量で調製される。多数の試験において、予備処理なしのこの酸化物の混合物の直接的還元は、焼結性合金粉末を生じないことが判明した。一部は所望の合金からなるが、制御不可能な量は純粋なチタン、又は他の反応成分の金属又は合金からなる金属粉末が形成される。更に、この金属粉末は、主要量としてのチタン及び種々の量の合金されたその他の金属成分を含有する粒子を有している。

前記困難は、意外なことに、還元すべき金属酸化物の混合物に所定量のアルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩を添加し、この混合物を灼熱して相の数が出発成分の合計よりも少ない酸化物の多物質系（以下では混合酸化物と呼称）に変えることによつて克服することができる。

本発明によれば、還元すべき金属酸化物対ア

ルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩のモル比は1:1~6:1であり、有利には約1.2:1~2:1の範囲である。アルカリ土類金属酸化物又は一炭酸塩としては、酸化カルシウム又は炭酸カルシウムを使用するのが有利である。

公知技術水準の前記西ドイツ国特許第935456号明細書のご思想とは異なり、アルカリ土類金属酸化物、すなわち有利に酸化カルシウムは、増粘剤として添加されるのではなく、混合酸化物を製造するのに使用され、この場合還元すべき金属酸化物と、アルカリ土類金属酸化物又はアルカリ土類金属炭酸塩との混合物は、均質化後に1000℃~1300℃、殊に1200℃~1280℃の温度で6~18時間、有利に8~12時間灼熱される。この場合には、粒度約 $\leq 1 \mu m$ に微粉碎した後に同じ全組成を有する粒子を有する減少した相の数の混合酸化物が形成される。

アルカリ土類金属酸化物の代りにアルカリ土類金属炭酸塩、殊に炭酸カルシウムを使用する

のが特に有利である。混合酸化物を製造するための灼熱過程において、例えば炭酸カルシウムは、二酸化炭素を析出する。この場合には、新しい活性表面を有する酸化カルシウムが形成される。それと同時に、灼熱した混合酸化物は弛緩され、簡単に微粉碎することができる。この灼熱生成物の微粉碎は、簡単な方法で、例えばジョークラッシャーを用い、次にコーンミルを用いて破碎することにより成功する。

第2の処理過程では、こうして得られる灼熱した混合酸化物に小片状カルシウムを添加する。このカルシウムは、殊に約0.5~8 mm、有利に約2~3 mmの粒度を有しなければならない。この場合、カルシウム量は、還元すべき酸化物の酸素含量との関数で表わされる。還元すべき酸化物の酸素含量に対して1.2~2.0倍、有利に1.3~1.6倍の当量のカルシウムが使用される。従つて、例えばTiO<sub>2</sub> 1モル当りCa 2.4~3.6モル、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1モル当りCa 3.6~5.4モル、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1モル当りCa 6.0~9.0モルが必

要とされる。

プースターを反応混合物に添加するのが特に重要である。プースターは、金属熱還元法において激しい発熱性の熱反応により反応する化合物を表わす。この種のプースターの例は、例えば過酸化カルシウム、塩素酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、過塩素酸カリウムのような酸素富有的な化合物である。プースターを選択する場合には、合金形成を不都合な合金成分として損なう化合物を導入しないように注意すべきである。本発明方法の場合には、特に過塩素酸カリウムがプースターとして選択される。過塩素酸カリウムとカルシウムとの反応の場合には、激しい発熱反応が行なわれる。更に、過塩素酸カリウムは比較的安価である。過塩素酸カリウムの特別な利点は、これが水不含有で入手され、かつ吸湿性でないことにある。

カルシウム熱共還元においてプースターを使用する本発明による思想は、西ドイツ国特許第935456号明細書のご思想と直接的に異なる

ものである。該特許明細書には、生成した合金融液又は生成した粉末を極めて粗大に生じる程度に激しい熱発生下で還元を進行させるという主張が記載されている。従つて、西ドイツ国特許第935456号明細書の記載は、前記の場合に反応混合物に任意の耐火性化合物、殊に酸化物を添加することを教示する。しかし、実際にプースターの添加は、本発明方法において、個々の粒子がそれぞれ同じ組成を有しかつ必須の高いタッピング嵩密度及び嵩密度を達成するのに必要な形状を有する合金粉末を生じる。

還元すべき酸化物対プースターのモル比は、 $1:0.01 \sim 1:0.2$ 、有利に  $1:0.03 \sim 1:0.13$  である。ところで、酸化物、カルシウム及びプースターからなる反応バッチは、緊密に混合される。

反応混合物には、b) 過程で粒度  $\leq 40 \mu m$  の金属粉末の形の1種類又はそれ以上の所望の合金粉末を添加することができる。このことは、なかならず酸化物混合物中での添加された金

属粉末の均一分布の問題により、殊に金属の相当する酸化物を比較的低い温度で昇華させることができ、したがつてa) 過程で他の酸化物と共通に損失なしに灼熱することができる場合にのみ推奨することができる。このような金属の1例は、モリブデンである。三酸化モリブデンは、温度  $> 760^\circ C$  で昇華し、有利にb) 過程で金属微粉末の形で添加される。この混合物は、圧縮してグリュンリングンにされる。このグリュンリングンは、反応るつぼ中に充填される。円筒形を有するグリュンリングンを使用する場合、良好な充填度を達成し、適当な熱運搬により均一な反応を生じ、それと同時に還元した反応物質をるつぼから満足に取出すことができることが判明した。このグリュンリングンは、直径約  $50 mm$  及び高さ  $30 mm$  を有しなければならない。勿論、この寸法の偏差は、可能である。ところで、このグリュンリングンは、反応るつぼ中に充填される。所定の条件下で化学的かつ機械的に安定な反応るつぼが使用される。こ

の場合には、殊にチタン薄板からなるるつぼが有効である。

ところで、第3の処理過程で反応るつぼは閉鎖され、この場合閉鎖蓋には、るつぼを排気することができる小口径の接続口が存在する。反応るつぼは、加熱可能な反応炉中に装入され、約  $1 \cdot 10^{-4} \sim 1 \cdot 10^{-6}$  バールの初期圧に排気される。ところで、反応るつぼは、 $1000^\circ C \sim 1300^\circ C$  の温度に加熱される。この場合、若干のカルシウムは、吸引接続口中で蒸留され、この接続口中で凝縮され、かつこの接続口を閉鎖する。この種の自己閉鎖型るつぼは、例えば西ドイツ国特許公告公報第1124248号から公知である。ところで、反応るつぼ内は、所定の温度でカルシウムの圧力に相当する圧力に調節される。この場合、反応の際に平衡状態から除去される、酸化物として結合したカルシウムは無視することができる。それというのも、ガス状カルシウムの後形成はこの離脱反応よりも迅速に行なわれるからである。この反応るつぼ

は、反応温度で約2～8時間、有利に2～6時間放置される。

本発明方法の特別な実施態様では、プースターとして使用される過塩素酸カリウムの還元の際に形成される、反応るつぼの閉鎖前に凝縮するカルシウムによつて排気接続口を通過するガス状カリウムは、シリカゲルで充填されている中間容器中で吸着される。

意外なことに、ガス状カリウムは、カリウムを負荷するシリカゲルを空気に対して危険なしに取扱うことができる形でシリカゲルによつて吸収されることが判明した。こうして負荷されるシリカゲルを水に添加すると、徐々に長時間にわたり水素が発生し、したがつてこうして金属カリウムが危険なしに捕集され、除去することができる。

反応時間の間、プースター、殊に過塩素酸カリウムは、還元される。金属カリウム以外に、酸化カルシウム及び塩素化カルシウムが形成される。この場合、発生した熱によつて金属酸化

物の還元は、有利に促進される。この還元時及びその後、所望の合金形成が生じる。全体が酸化カルシウムによつて取り囲まれている合金の融解温度は、即座に超過する。この場合には、融液状塩化カルシウムによつて表面張力の作用下で捕獲されて合金粉末が所望の形に近いボール形状で形成される。

ところで、上記の処理過程では、反応るつぼを炉から取出し、このるつぼを開き、反応生成物をるつぼから除去し、粒度 $\leq 2\text{mm}$ に微粉砕する。酸化カルシウムは、適当な溶剤、殊に希酸、例えば希酢酸又は希塩酸、又はエチレンジアミンテトラ酢酸のような錯形成剤で浸出される。残留する合金粉末は、中性で洗浄され、乾燥される。

1つ又はそれ以上の処理過程は、保護ガス雰囲気下で実施するのが有利であることが判明した。保護ガスとしては、殊にアルゴンが使用される。従つて、本発明方法の特に優れた1実施態様は、1つ又はそれ以上の処理過程を保護ガ

ス雰囲気下で実施し、実際には殊に次の処理過程：

- a) 過程： 灼熱した酸化物混合物の冷却、灼熱した酸化物混合物の微粉砕、
- b) 過程： 反応混合物の混合、グリュンリンゲンへの反応混合物の圧縮、反応るつぼ中へのグリュンリンゲンの充填、
- c) 過程： 加熱可能な炉中への反応るつぼの装入、
- d) 過程： 反応炉からの反応るつぼの取出し、反応るつぼからの反応生成物の除去、微粉砕、浸出、反応生成物の乾燥

の1つ又はそれ以上を実施することを特徴とする。

処理過程c)で得られる還元された反応生成物が許容しえない量の水素を含有する場合には、この反応生成物を $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、殊に $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で1~8時間、有

利に2~3時間 $1 \cdot 10^{-4} \sim 1 \cdot 10^{-7}$  パールでの真空処理に施すのが望ましい。

本発明により得られる合金粉末は、その粒度及び粒度分布により理論的密度の約 $\geq 60\%$ の必要なタッピング嵩密度を有する。理論値の約70%までのタッピング嵩密度が得られる。顕微鏡的研磨断面観察及びマイクロプローブによる合金粉末の検査は、それぞれ個々の合金粒子が同一の組成であることを証明する。この合金粉末は、焼結性を損なうか又はアイソスタティックな熱間圧縮によつて得られる成形体の機械的負荷可能性を減少させる析出物を含有しない。

本発明方法によれば、性質について検査された、例えばTiAl 6V4; TiAl 6V6Sn2; TiAl 4Mo4Sn2; TiAl 6Zr5MoO、5SiO、25; TiAl 2V11、5Zr11Sn2; TiAl 3V10Fe3のような標準合金を満足に製造することができる。

本発明方法の特別な利点は、付加的に原料物質、すなわち金属酸化物が実際に限定されてな

い量で使用されることにある。更に、該原料物質は、特別に後処理することなしに精製することができる。還元すべき金属酸化物の種類及び量を選択することによつて、合金は所望の組成で簡単に製造することができる。収率は、本発明方法において、公知技術の方法の場合のような損失をもたらす中間過程を必要としないので著しく高い( $>96\%$ )。従つて、本発明方法は、特に安価である。装置にかかる費用は、最小に限定されている。本方法により製造される合金の再現可能性は、大である。焼結性合金粉末は、再融解過程の阻止下で天然に産出される精製原料物質から直接に製造することができる。

本発明方法を次の実施例につきさらに詳説する。

#### 例 1

##### TiAl 6V4-合金の製造

TiO<sub>2</sub> 1377.10g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85.63g、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 65.60g及びCaCO<sub>3</sub> 1601.20gを均質混合し、 $1100^{\circ}\text{C}$ で12時間灼熱する。こ

の灼熱した混合酸化物をジョークラッシャー及びコンミルにより粒度 $<1\text{mm}$ に微粉碎し、この場合この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：(w/o=重量%)

$>500\mu\text{m}$	$= 2.2\text{w/o}$	$63\sim90\mu\text{m}$	$= 23.8\text{w/o}$
$355\sim500\mu\text{m}$	$= 21.4\text{w/o}$	$45\sim63\mu\text{m}$	$= 11.0\text{w/o}$
$250\sim355\mu\text{m}$	$= 14.0\text{w/o}$	$32\sim45\mu\text{m}$	$= 3.8\text{w/o}$
$180\sim250\mu\text{m}$	$= 9.8\text{w/o}$	$25\sim32\mu\text{m}$	$= 1.2\text{w/o}$
$125\sim180\mu\text{m}$	$= 6.8\text{w/o}$	$<25\mu\text{m}$	$= 0.2\text{w/o}$
$90\sim125\mu\text{m}$	$= 5.7\text{w/o}$		

嵩密度は、約 $1.40\text{g/cm}^3$ であり、タッピング嵩密度は、約 $2.30\text{g/cm}^3$ である。灼熱後、混合酸化物相の収量は、 $2418.0\text{g} \cong 99.7\%$ に達する。

この混合酸化物 $1000\text{g}$ を $\text{Ca } 1070.6\text{g}$ 及び $\text{KClO}_4$   $91.40\text{g}$  ( $\cong \text{KClO}_4$ ,  $0.08\text{モル/合金粉末1モル}$ )と互いに均質混合し、これから直径 $50\text{mm}$ 及び高さ $30\text{mm}$ の寸法を有するグリユンリングを製造する。引続き、このグリユンリングを $1150^\circ\text{C}$ の温度及び $1 \times 10^{-5}$

パールの初期圧でチタンるつぼ中で8時間還元し、還元後に粒度 $<2\text{mm}$ に微粉碎し、この反応生成物を希塩酸で浸出し、得られる合金粉末を真空処理し、乾燥する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して約 $361.0\text{g} \cong 95.6\%$ である。

得られる合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度 $1.96\text{g/cm}^3 \cong 44.95\%$ 及びタッピング嵩密度 $2.56\text{g/cm}^3 \cong 58.6\%$ を有する。

この粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500\mu\text{m}$	$= 1.5\text{w/o}$	$63\sim90\mu\text{m}$	$= 4.6\text{w/o}$
$355\sim500\mu\text{m}$	$= 1.2\text{w/o}$	$45\sim63\mu\text{m}$	$= 9.6\text{w/o}$
$250\sim355\mu\text{m}$	$= 1.3\text{w/o}$	$32\sim45\mu\text{m}$	$= 10.5\text{w/o}$
$180\sim250\mu\text{m}$	$= 2.7\text{w/o}$	$25\sim32\mu\text{m}$	$= 10.1\text{w/o}$
$125\sim180\mu\text{m}$	$= 3.5\text{w/o}$	$<25\mu\text{m}$	$= 49.0\text{w/o}$
$90\sim125\mu\text{m}$	$= 4.9\text{w/o}$		

合金粉末の化学分析は次の組成を生じる：

$\text{Al}$	$= 5.85\text{ w/o}$
$\text{V}$	$= 3.93\text{ w/o}$
$\text{Fe}$	$= 0.05\text{ w/o}$

この混合酸化物は、微粉碎後、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu\text{m}$	$= 0.5\text{w/o}$	$63\sim90\mu\text{m}$	$= 14.2\text{w/o}$
$355\sim500\mu\text{m}$	$= 0.2\text{w/o}$	$45\sim63\mu\text{m}$	$= 21.4\text{w/o}$
$250\sim355\mu\text{m}$	$= 0.8\text{w/o}$	$32\sim45\mu\text{m}$	$= 11.0\text{w/o}$
$180\sim250\mu\text{m}$	$= 1.6\text{w/o}$	$25\sim32\mu\text{m}$	$= 8.8\text{w/o}$
$125\sim180\mu\text{m}$	$= 5.4\text{w/o}$	$<25\mu\text{m}$	$= 19.8\text{w/o}$
$90\sim125\mu\text{m}$	$= 16.2\text{w/o}$		

この微粉碎した混合酸化物の嵩密度は、約 $1.33\text{g/cm}^3$ であり、そのタッピング嵩密度は、約 $1.97\text{g/cm}^3$ である。灼熱後、収量 $2154.9\text{g} \cong 99.16\%$ を有する混合酸化物が生じる。

この混合酸化物 $895\text{g}$ を $\text{Ca } 1290\text{g}$ 及び $\text{KClO}_4$   $133\text{g}$  ( $\cong \text{KClO}_4$ ,  $0.12\text{モル/合金粉末1モル}$ )と緊密に混合し、 $1100^\circ\text{C}$ で12時間灼熱し、例1の場合と同様に後処理する。

チタン合金粉末の収量は、 $365.5\text{g}$ であり、これは理論的に予想される収率の $96.75\%$ に相当する。この合金粉末は、理論的密度に対

$\text{Si} = <0.05\text{ w/o}$

$\text{H} = 0.008\text{ w/o}$

$\text{N} = 0.0160\text{ w/o}$

$\text{C} = 0.07\text{ w/o}$

$\text{O} = 0.11\text{ w/o}$

$\text{Ca} = 0.07\text{ w/o}$

$\text{Mg} = <0.01\text{ w/o}$

残分 Ti

合金粉末の金属組織学的検査により、構造上均一な合金粒子が存在することが判明し、この場合組織構造は、層状ないし微球状に配列されている。高い $\alpha$ -含量と僅かな $\beta$ -含量との間の均一分布が合金中に得られている。

#### 例 2

##### TiAl6V4-合金の製造

第2の合金のためには、 $\text{TiO}_2$   $1377.10\text{g}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $85.63\text{g}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$   $65.60\text{g}$ 及び $\text{MgO}$   $644.9\text{g}$ を均質混合し、 $1250^\circ\text{C}$ で約12時間灼熱し、得られる灼熱した酸化物を例1の場合と同様に処理する。

して嵩密度  $2.14 \text{ g/cm}^3 \cong 48.97\%$  及びタッピング嵩密度  $2.78 \text{ g/cm}^3 \cong 63.76\%$  を有する。

この合金粉末の粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500 \mu\text{m} = 0.6 \text{ w/o}$	$63 \sim 90 \mu\text{m} = 5.6 \text{ w/o}$
$355 \sim 500 \mu\text{m} = 0.7 \text{ w/o}$	$45 \sim 63 \mu\text{m} = 11.3 \text{ w/o}$
$250 \sim 355 \mu\text{m} = 0.8 \text{ w/o}$	$32 \sim 45 \mu\text{m} = 25.9 \text{ w/o}$
$180 \sim 250 \mu\text{m} = 1.7 \text{ w/o}$	$25 \sim 32 \mu\text{m} = 25.2 \text{ w/o}$
$125 \sim 180 \mu\text{m} = 2.7 \text{ w/o}$	$<25 \mu\text{m} = 21.6 \text{ w/o}$
$90 \sim 125 \mu\text{m} = 3.9 \text{ w/o}$	

この化学分析は、次の組成を生じる：

Al =	5.96	w/o
V =	3.96	w/o
Fe =	0.07	w/o
Si =	<0.05	w/o
H =	0.010	w/o
N =	0.0120	w/o
C =	0.08	w/o
O =	0.14	w/o

$>500 \mu\text{m} = 0.8 \text{ w/o}$	$63 \sim 90 \mu\text{m} = 18.9 \text{ w/o}$
$355 \sim 500 \mu\text{m} = 0.9 \text{ w/o}$	$45 \sim 63 \mu\text{m} = 20.3 \text{ w/o}$
$250 \sim 355 \mu\text{m} = 1.5 \text{ w/o}$	$32 \sim 45 \mu\text{m} = 12.0 \text{ w/o}$
$180 \sim 250 \mu\text{m} = 2.4 \text{ w/o}$	$25 \sim 32 \mu\text{m} = 8.0 \text{ w/o}$
$125 \sim 180 \mu\text{m} = 6.9 \text{ w/o}$	$<25 \mu\text{m} = 13.8 \text{ w/o}$
$90 \sim 125 \mu\text{m} = 14.3 \text{ w/o}$	

この微粉砕された酸化物の嵩密度は、 $1.63 \text{ g/cm}^3$  であり、そのタッピング嵩密度は、 $2.58 \text{ g/cm}^3$  である。灼熱後、収量  $2415.0 \text{ g} \cong 97.4\%$  を有する混合酸化物が生じる。

この混合酸化物  $1000 \text{ g}$  を  $\text{Ca} 1133.9 \text{ g}$  及び  $\text{KClO}_4 129.8 \text{ g}$  ( $\text{KClO}_4$ ,  $0.12 \text{ モル/合金粉末} 1 \text{ モル}$ ) と均質混合し、圧縮し、 $1150^\circ\text{C}$  で8時間還元し、かつ例1の記載と同様に後処理する。チタン合金粉末の収量は、理論的収率に対して  $96.5\%$  に相当する  $367.2 \text{ g}$  である。

この合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度  $2.18 \text{ g/cm}^3 \cong 49.3\%$  及びタッピング嵩密度  $2.81 \text{ g/cm}^3 \cong 63.45\%$  を有する。

Ca =  $0.08 \text{ w/o}$

Mg =  $0.02 \text{ w/o}$

残分 Ti

金属組織学的検査の結果から、合金粒子は、十分に層状ないし微球状を特徴にすると同じ構造を有することを認めることができる。更に、組織構造は、合金粒子が均一な  $\alpha$ -相分布及び  $\beta$ -相分布を有することを示す。

例 3

TiAl6V6Sn2-合金の製造

$\text{TiO}_2 1334.40 \text{ g}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 1039.0 \text{ g}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 99.3 \text{ g}$ 、 $\text{SnO}_4 5.15 \text{ g}$  及び  $\text{CaCO}_3 1601.2 \text{ g}$  を緊密ないしは均一に混合し、 $1250^\circ\text{C}$  で約12時間灼熱する。この灼熱した酸化物をジョークラッシャー及びコンミルにより粒度  $<1 \text{ mm} \cong 1000 \mu\text{m}$  に微粉砕し、この場合この酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

この合金粉末の粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500 \mu\text{m} = 2.1 \text{ w/o}$	$63 \sim 90 \mu\text{m} = 10.2 \text{ w/o}$
$355 \sim 500 \mu\text{m} = 1.4 \text{ w/o}$	$45 \sim 63 \mu\text{m} = 16.7 \text{ w/o}$
$250 \sim 355 \mu\text{m} = 1.4 \text{ w/o}$	$32 \sim 45 \mu\text{m} = 31.9 \text{ w/o}$
$180 \sim 250 \mu\text{m} = 2.4 \text{ w/o}$	$25 \sim 32 \mu\text{m} = 20.3 \text{ w/o}$
$125 \sim 180 \mu\text{m} = 3.1 \text{ w/o}$	$<25 \mu\text{m} = 4.5 \text{ w/o}$
$90 \sim 125 \mu\text{m} = 5.8 \text{ w/o}$	

この化学分析は、次の組成を生じる：

Al =	6.05	w/o
V =	5.80	w/o
Sn =	1.90	w/o
Fe =	0.12	w/o
Si =	0.06	w/o
H =	0.012	w/o
N =	0.010	w/o
C =	0.09	w/o
O =	0.145	w/o
Ca =	0.10	w/o
Mg =	<0.01	w/o



## 残分 Ti

金属組織学的検査は、合金粒子が均一な組織構造及び相分布を有することを示す。この組織は、錫添加剤によつて安定化される $\alpha$ -相の微層状構造を示す。削り屑の出ない成形を邪魔する $Ti_3Al$ -相は、存在しない。

## 例 4

TiAl4Mo4Sn2-合金の製造

$TiO_2$  1439.5g、 $Al_2O_3$  72.5g、 $SnO$  21.8g 及び  $CaCO_3$  1601.2g を均質混合し、1250℃で約12時間灼熱し、引続き灼熱した混合酸化物をジョークラッシャー及びコーンミルにより粒度 $<1mm$ に微粉碎する。この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu m = 1.2w/o$	$63\sim90\mu m = 20.3w/o$
$355\sim500\mu m = 2.1w/o$	$45\sim63\mu m = 25.0w/o$
$250\sim355\mu m = 2.8w/o$	$32\sim45\mu m = 14.0w/o$
$180\sim250\mu m = 3.6w/o$	$25\sim32\mu m = 6.5w/o$
$125\sim180\mu m = 8.9w/o$	$<25\mu m = 3.5w/o$
$90\sim125\mu m = 11.9w/o$	

Al = 3.80 w/o
Mo = 4.20 w/o
Sn = 1.85 w/o
Fe = 0.10 w/o
Si = 0.08 w/o
H = 0.010 w/o
N = 0.009 w/o
C = 0.07 w/o
O = 0.11 w/o
Ca = 0.09 w/o
Mg = <0.01 w/o

## 残分 Ti

金属組織学的検査は、合金粒子が均一な組織構造を有することを示す。主要含量としての安定化された $\alpha$ -相以外に少量の $\beta$ -含量が合金粒子中に存在している。

## 例 5

TiAl6Zr5MoO、5SiO、25-合金の製造

$TiO_2$  1379.9g、 $Al_2O_3$  106.3g、 $ZrO_2$  63.3g、 $SiO_2$  10.7g 及び  $CaCO_3$  1601.2g

この混合酸化物の嵩密度は、 $1.84g/cm^3$ であり、そのタッピング嵩密度は、 $2.76g/cm^3$ である。使用できる混合酸化物の収量は、理論的収量に対して $2358.0g \cong 98.1\%$ である。

この混合酸化物1000gをMo-粉末24.90g、 $Ca$  1109.1g 及び  $KClO_4$  115.3g と均質混合し、圧縮し、かつ例1の記載と同様に後処理する。チタン合金粉末の収量は、理論的収量に対して $384.8g \cong 96.5\%$ である。

この合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度 $2.39g/cm^3 \cong 52.8\%$ 及びタッピング嵩密度 $2.88g/cm^3 \cong 63.6\%$ を有する。

この粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500\mu m = 1.8w/o$	$63\sim90\mu m = 13.8w/o$
$355\sim500\mu m = 2.5w/o$	$45\sim63\mu m = 18.8w/o$
$250\sim355\mu m = 3.4w/o$	$32\sim45\mu m = 32.4w/o$
$180\sim250\mu m = 4.1w/o$	$25\sim32\mu m = 7.4w/o$
$125\sim180\mu m = 7.3w/o$	$<25\mu m = 2.5w/o$
$90\sim125\mu m = 5.7w/o$	

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

を均質混合し、1250℃で12時間灼熱する。引続き、この灼熱した混合酸化物をジョークラッシャー及びコーンミルにより粒度 $<1mm \cong 1000\mu m$ に微粉碎する。この粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500\mu m = 1.3w/o$	$63\sim90\mu m = 12.1w/o$
$355\sim500\mu m = 17.4w/o$	$45\sim63\mu m = 19.1w/o$
$250\sim355\mu m = 11.3w/o$	$32\sim45\mu m = 13.8w/o$
$180\sim250\mu m = 9.4w/o$	$25\sim32\mu m = 3.8w/o$
$125\sim180\mu m = 6.2w/o$	$<25\mu m = 0.6w/o$
$90\sim125\mu m = 4.6w/o$	

理論的密度に対して、この混合酸化物の嵩密度は、 $2.12g/cm^3 \cong 48.11\%$ であり、そのタッピング嵩密度は、 $2.54g/cm^3 \cong 57.65\%$ である。使用できる混合酸化物の収量は、2425.0g であり、これは理論的収率の98.7%に相当する。

この混合酸化物1000gを極めて微粒子状のモリブデン金属粉末1.91g、 $Ca$  1125.9g 及び  $KClO_4$  131.2g ( $KClO_4$  0.12モル/合金

粉末1モル)と均質混合し、例1の記載と同様に後処理する。チタン合金粉末の収量は、合金粉末の理論的収量に対して $369.4g \cong 96.6\%$ である。

この合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度 $2.12g/cm^3 \cong 48.11\%$ 及びタッピング嵩密度 $2.68g/cm^3 \cong 60.9\%$ を有する。

この合金粉末は、次の粒度分布曲線を有する

$>500\mu m = 1.1w/o$	$63\sim 90\mu m = 18.4w/o$
$355\sim 500\mu m = 6.3w/o$	$45\sim 63\mu m = 18.0w/o$
$250\sim 355\mu m = 4.4w/o$	$32\sim 45\mu m = 7.6w/o$
$180\sim 250\mu m = 11.2w/o$	$25\sim 32\mu m = 4.3w/o$
$125\sim 180\mu m = 12.0w/o$	$<25\mu m = 7.6w/o$
$90\sim 125\mu m = 8.9w/o$	

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

1250℃で12時間灼熱する。この灼熱した混合酸化物をジョークラツシャー及びコーンミルにより粒度 $<1mm \cong 1000\mu m$ に微粉碎し、その後この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu m = 3.2w/o$	$63\sim 90\mu m = 14.8w/o$
$355\sim 500\mu m = 10.3w/o$	$45\sim 63\mu m = 18.1w/o$
$250\sim 355\mu m = 11.0w/o$	$32\sim 45\mu m = 12.6w/o$
$180\sim 250\mu m = 12.5w/o$	$25\sim 32\mu m = 2.4w/o$
$125\sim 180\mu m = 8.4w/o$	$<25\mu m = 0.3w/o$
$90\sim 125\mu m = 5.9w/o$	

理論的密度に対して、この灼熱した混合酸化物の嵩密度は、 $2.415g/cm^3 \cong 50.15\%$ であり、そのタッピング嵩密度は、 $3.185g/cm^3 \cong 66.2\%$ である。使用できる混合酸化物の収量は、 $2412.2g$ であり、これは理論的収率の94.2%である。

この混合酸化物1000gをCa 1640.2g及び $KClO_4$  162.3g ( $KClO_4$  0.10モル/合金粉末1モル)と均質混合し、例1の記載と同様

Al =	5.87	w/o
Zr =	4.90	w/o
Mo =	0.45	w/o
Si =	0.26	w/o
H =	0.012	w/o
N =	0.0180	w/o
C =	0.08	w/o
O =	0.15	w/o
Ca =	0.12	w/o
Mg =	<0.01	w/o

残分 Ti

金属組織学的検査は、構造上均一な合金粒子が存在し、この場合この合金に焼結後に周知のようにより高い耐熱性をもたらす顕著な $\beta$ -安定化組織構造が存在していることを示す。

#### 例 6

##### TiAl2V11, 5Zr11Sn2-合金の製造

TiO<sub>2</sub> 1245.22g, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38.0g, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 207.5g, ZrO<sub>2</sub> 149.4g, SnO 23.1g及びCaCO<sub>3</sub> 1601.2gを緊密ないしは均一に混合し、

に後処理する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して $378.2g \cong 95.55g$ である。

この合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度 $2.68g/cm^3 \cong 55.65\%$ 及びタッピング嵩密度 $3.13g/cm^3 \cong 65.1\%$ を有する。

この合金粉末は、次の粒度分布曲線を有する

$>500\mu m = 1.8w/o$	$63\sim 90\mu m = 15.9w/o$
$355\sim 500\mu m = 5.8w/o$	$45\sim 63\mu m = 14.1w/o$
$250\sim 355\mu m = 6.3w/o$	$32\sim 45\mu m = 4.1w/o$
$180\sim 250\mu m = 10.2w/o$	$25\sim 32\mu m = 8.9w/o$
$125\sim 180\mu m = 13.2w/o$	$<25\mu m = 12.9w/o$
$90\sim 125\mu m = 6.2w/o$	

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

Al =	1.90	w/o
V =	11.20	w/o
Zr =	10.70	w/o
Sn =	1.80	w/o
Si =	< 0.05	w/o

$Fe = < 0.05 \text{ w/o}$   
 $H = 0.010 \text{ w/o}$   
 $N = 0.014 \text{ w/o}$   
 $C = 0.07 \text{ w/o}$   
 $O = 0.10 \text{ w/o}$   
 $Ca = 0.10 \text{ w/o}$   
 $Mg = < 0.01 \text{ w/o}$

残分 Ti

この合金粉末の金属組織学的検査は、粒子が均一な組織構造及び $\beta$ -安定化を有することを示す。この合金から製造される焼結部材は、比較的高い破断時の引張り強さを有する構成部材を生じる。

#### 例 7

##### TiAl3V10Fe3-合金の製造

TiO<sub>2</sub> 1325.2g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55.2g、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 168.6g、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39.4g及びCaCO<sub>3</sub> 1601.2gを均質混合し、1100℃の温度で12時間灼熱する。引続き、この灼熱した混合酸化物をジョークラッシャー及びコーンミルによ

この合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度2.410g/cm<sup>3</sup>≒51.7%及びタッピング嵩密度2.981g/cm<sup>3</sup>≒63.9%を有する。

この合金粉末の粒度分布曲線の測定は、次の値を生じる：

$>500\mu m = 2.1 \text{ w/o}$      $63\sim90\mu m = 14.2 \text{ w/o}$   
 $355\sim500\mu m = 4.7 \text{ w/o}$      $45\sim63\mu m = 16.0 \text{ w/o}$   
 $250\sim355\mu m = 3.9 \text{ w/o}$      $32\sim45\mu m = 10.6 \text{ w/o}$   
 $180\sim250\mu m = 8.4 \text{ w/o}$      $25\sim32\mu m = 12.9 \text{ w/o}$   
 $125\sim180\mu m = 11.2 \text{ w/o}$      $<25\mu m = 7.0 \text{ w/o}$   
 $90\sim125\mu m = 8.1 \text{ w/o}$

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

$Al = 2.90 \text{ w/o}$   
 $V = 10.20 \text{ w/o}$   
 $Fe = 2.80 \text{ w/o}$   
 $Si = < 0.05 \text{ w/o}$   
 $H = 0.012 \text{ w/o}$   
 $N = 0.016 \text{ w/o}$   
 $C = 0.07 \text{ w/o}$

り粒度 $<1\mu m \cong 1000\mu m$ に微粉碎する。その後、この粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500\mu m = 1.8 \text{ w/o}$      $63\sim90\mu m = 18.2 \text{ w/o}$   
 $355\sim500\mu m = 8.9 \text{ w/o}$      $45\sim63\mu m = 17.5 \text{ w/o}$   
 $250\sim355\mu m = 10.3 \text{ w/o}$      $32\sim45\mu m = 10.1 \text{ w/o}$   
 $180\sim250\mu m = 13.4 \text{ w/o}$      $25\sim32\mu m = 1.6 \text{ w/o}$   
 $125\sim180\mu m = 9.3 \text{ w/o}$      $<25\mu m = 0.1 \text{ w/o}$   
 $90\sim125\mu m = 7.5 \text{ w/o}$

理論的密度に対して、この灼熱した混合酸化物の嵩密度は、2.314g/cm<sup>3</sup>≒49.61%であり、そのタッピング嵩密度は、3.012g/cm<sup>3</sup>≒64.6%である。使用できる混合酸化物の収量は、理論的収量に対して2398.6g≒96.5%である。

この混合酸化物1000gをCa2833.8g及びKClO<sub>4</sub> 147.95g (KClO<sub>4</sub> 0.12モル/合金粉末1モル)と均質混合し、例1の記載と同様に後処理する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して360.8g≒94.8%である。

$O = 0.135 \text{ w/o}$

$Ca = 0.11 \text{ w/o}$

$Mg = < 0.01 \text{ w/o}$

残分 Ti

この粉末状合金の金属組織学的検査は、粒子が均一な組織構造及び安定化 $\alpha$ -相を有することを示す。この合金粉末から製造される焼結部材は、より高いクリープ抵抗を有しなければならない。

本実施例から、本発明方法により得られる合金粉末は、カルシウム0.05～0.15重量%の本方法の典型的な含量を有することは明白である。しかし、この量は、合金粉末の品質及び加工可能性に対して何らの影響も及ぼさない。

#### 例 8

##### TiAl6V4-合金の製造

TiO<sub>2</sub> 1377.10g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85.63g、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 65.60g及びCaO (1:1) 1034.52gを均質混合し、1000℃で18時間灼熱する。この灼熱した混合酸化物をジョークラ

ツシャー、コーンミル及びハンマーミルにより粒度 $<1\text{ mm}$ に微粉碎し、この場合この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu\text{m} =$	-	$63\sim90\mu\text{m} = 8.4\text{ w/o}$
$355\sim500\mu\text{m} =$	$2.2\text{ w/o}$	$45\sim63\mu\text{m} = 3.5\text{ w/o}$
$250\sim355\mu\text{m} =$	$8.6\text{ w/o}$	$32\sim45\mu\text{m} = 1.3\text{ w/o}$
$180\sim250\mu\text{m} = 15.8\text{ w/o}$		$25\sim32\mu\text{m} = 1.0\text{ w/o}$
$125\sim180\mu\text{m} = 19.1\text{ w/o}$		$<25\mu\text{m} = 1.5\text{ w/o}$
$90\sim125\mu\text{m} = 38.6\text{ w/o}$		

この嵩密度は、約 $1.45\text{ g/cm}^3$ である。このタッピング嵩密度は、 $2.28\text{ g/cm}^3$ である。灼熱後、この収量は $2605.8\text{ g} \cong 98.7\%$ に到達する。

この混合酸化物 $1000\text{ g}$ を $\text{Ca}1051.62\text{ g}$  ( $1:1.2$ モル)及び $\text{KClO}_4$   $228.50\text{ g}$  ( $\cong \text{KClO}_4$ ,  $0.20$ モル/合金粉末 $1$ モル)と均質混合し、これから直径 $50\text{ mm}$ 及び高さ $30\text{ mm}$ の寸法を有するグリウンリングを製造する。

引続き、このグリウンリングを反応るつばに導入し、この反応るつばを炉中に装入し、こ

の炉を閉鎖する。還元るつばを有する反応室を室温で圧力 $<1 \times 10^{-4}$ バールにまで排気し、引続き $1300^\circ\text{C}$ にまで加熱し、かつこの温度で $2$ 時間保持する。

還元後、この反応生成物を最高粒度 $<2\text{ mm}$ にまで微粉碎し、微粉碎した反応生成物を希硝酸で浸出し、濾過し、かつ中和洗浄する。得られる合金粉末を真空処理し、乾燥する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して $363.5\text{ g} \cong 94.8\%$ である。

この得られた合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度 $2.03\text{ g/cm}^3 \cong 46.56\%$ 及びタッピング嵩密度 $2.69\text{ g/cm}^3 \cong 61.7\%$ を有する。

この合金粉末の粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>250\mu\text{m} =$	-	$45\sim63\mu\text{m} = 9.8\text{ w/o}$
$180\sim250\mu\text{m} = 2.6\text{ w/o}$		$32\sim45\mu\text{m} = 13.2\text{ w/o}$
$125\sim180\mu\text{m} = 2.8\text{ w/o}$		$25\sim32\mu\text{m} = 15.5\text{ w/o}$
$90\sim125\mu\text{m} = 4.4\text{ w/o}$		$<25\mu\text{m} = 46.4\text{ w/o}$
$63\sim90\mu\text{m} = 5.2\text{ w/o}$		

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

$\text{Al} = 5.95$	$\text{ w/o}$
$\text{V} = 4.05$	$\text{ w/o}$
$\text{Fe} = 0.03$	$\text{ w/o}$
$\text{Si} < 0.05$	$\text{ w/o}$
$\text{H} = 0.015$	$\text{ w/o}$
$\text{N} = 0.013$	$\text{ w/o}$
$\text{C} = 0.06$	$\text{ w/o}$
$\text{O} = 0.16$	$\text{ w/o}$
$\text{Ca} = 0.06$	$\text{ w/o}$
$\text{Mg} < 0.01$	$\text{ w/o}$

残分  $\text{Ti}$

この合金粉末の金属組織学的検査により、同じ $\alpha$ -分布及び $\beta$ -分布を有する構造上均一な合金粒子が存在することが明らかになる。この合金粒子の場合、 $\alpha$ -含量が重要である。個々の相の構成は、微球状ないし層状に配置することができる。

#### 例 9

##### TiAl6V4-合金の製造

$\text{TiO}_2$   $1377.10\text{ g}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   $85.63\text{ g}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$   $65.60\text{ g}$ 及び $\text{CaO}$   $172.45\text{ g}$ を互いに均質混合し ( $6:1$ )、 $1300^\circ\text{C}$ で $6$ 時間灼熱する。

この灼熱した混合酸化物をジョークラツシャー、コーンミル及びハンマーミルにより粒度 $<1\text{ mm}$ に微粉碎し、その後この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu\text{m} =$	$6.4\text{ w/o}$	$63\sim90\mu\text{m} = 7.4\text{ w/o}$
$355\sim500\mu\text{m} = 11.9\text{ w/o}$		$45\sim63\mu\text{m} = 5.3\text{ w/o}$
$250\sim355\mu\text{m} = 23.6\text{ w/o}$		$32\sim45\mu\text{m} = 4.9\text{ w/o}$
$180\sim250\mu\text{m} = 16.3\text{ w/o}$		$25\sim32\mu\text{m} = 0.7\text{ w/o}$
$125\sim180\mu\text{m} = 13.1\text{ w/o}$		$<25\mu\text{m} = 0.3\text{ w/o}$
$90\sim125\mu\text{m} = 10.0\text{ w/o}$		

この灼熱した混合酸化物相の嵩密度は、 $1.58\text{ g/cm}^3$ であり、そのタッピング嵩密度は、約 $2.48\text{ g/cm}^3$ である。灼熱後、理論的収量に対して $1665.7\text{ g} \cong 97.9\%$ の収量が得られる。

この混合酸化物100.0gをCa1991.80g及びKClO<sub>4</sub>11.43g(≒KClO<sub>4</sub>0.01モル/合金粉末1モル)を互いに均質混合し、これから直径50mm及び高さ30mmの寸法を有するグリュンリングンを製造する。

引続き、このグリュンリングンを反応るつばに導入し、この反応るつばを炉中に装入し、その後この炉を閉鎖する。引続き、還元るつばを有する反応室を室温で圧力 $<1 \times 10^{-6}$ バールにまで排気し、その後1000℃にまで加熱し、かつこの温度で8時間保持する。

還元後、この反応生成物を粒度 $<2$ mmに微粉砕し、引続き蟻酸で浸出し、真空処理し、かつ乾燥する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して約358g≒93.5%である。

この得られる合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度1.91g/cm<sup>3</sup>≒43.80%及びタツピング嵩密度2.76g/cm<sup>3</sup>≒63.6%を有する。

この粒度分布曲線は、次の組成を有する：

$>500\mu\text{m}=5.9\text{w/o}$      $63\sim90\mu\text{m}=4.1\text{w/o}$   
 $355\sim500\mu\text{m}=16.6\text{w/o}$      $45\sim63\mu\text{m}=3.3\text{w/o}$   
 $250\sim355\mu\text{m}=18.3\text{w/o}$      $32\sim45\mu\text{m}=1.9\text{w/o}$   
 $180\sim250\mu\text{m}=28.1\text{w/o}$      $25\sim32\mu\text{m}=0.9\text{w/o}$   
 $125\sim180\mu\text{m}=12.5\text{w/o}$      $<25\mu\text{m}=0.2\text{w/o}$   
 $90\sim125\mu\text{m}=8.0\text{w/o}$

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

Al=6.04 w/o  
V=3.98 w/o  
Fe=0.03 w/o  
Si<0.05 w/o  
H=0.010 w/o  
N=0.020 w/o  
C=0.05 w/o  
Ca=0.05 w/o  
Mg≒0.01 w/o

残分Ti

この合金粉末の金属組織学的検査により、構造上均一な合金粒子が存在し、この場合組織構造は層状ないし微球状であることが明らかにな

る。この合金は、主に高いα-含量と僅かなβ-含量とからなる。

#### 例 10

##### TiAl3V10Fe3-合金の製造

TiO<sub>2</sub>1325.2g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>55.2g、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>168.6g、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>39.4g及びCaO(4:1)260.1gを均質混合し、1300℃で10時間灼熱する。

この灼熱した混合酸化物をジョークラッシャー、コーンミル及びハンマーミルにより粒度 $<1$ mmに微粉砕し、その後この混合酸化物は、次の粒度分布曲線を有する：

$>500\mu\text{m}=3.8\text{w/o}$      $63\sim90\mu\text{m}=9.2\text{w/o}$   
 $355\sim500\mu\text{m}=4.1\text{w/o}$      $45\sim63\mu\text{m}=6.1\text{w/o}$   
 $250\sim355\mu\text{m}=19.1\text{w/o}$      $32\sim45\mu\text{m}=2.8\text{w/o}$   
 $180\sim250\mu\text{m}=28.4\text{w/o}$      $25\sim32\mu\text{m}=1.1\text{w/o}$   
 $125\sim180\mu\text{m}=13.2\text{w/o}$      $<25\mu\text{m}=0.4\text{w/o}$   
 $90\sim125\mu\text{m}=11.6\text{w/o}$

この混合酸化物の嵩密度は、1.54g/cm<sup>3</sup>であり、そのタツピング嵩密度は、2.49g/cm<sup>3</sup>で

ある。灼熱後、この収量は、理論的収量に対して1869.6g≒99.7%に到達する。

この混合酸化物100.0gをCa(1:1.5)598.8g及びKClO<sub>4</sub>128.5g(≒KClO<sub>4</sub>0.05モル/合金粉末1モル)と均質混合し、これから高さ50mm及び直径30mmの寸法を有するグリュンリングンを製造する。

引続き、このグリュンリングンを反応るつばに導入し、その後この反応るつばを炉中に装入し、室温で圧力 $<1 \times 10^{-6}$ ミリバールにまで排気し、引続き1200℃にまで加熱する。この反応時間は、6時間に及ぶ。

還元後、この反応生成物を最高粒度 $<2$ mmにまで微粉砕し、引続き希塩酸で浸出し、真空処理し、かつ乾燥する。この合金粉末の収量は、理論的収量に対して501.8g≒97.4%である。

この得られた合金粉末は、理論的密度に対して嵩密度2.43g/cm<sup>3</sup>≒53.3%及びタツピング嵩密度2.978g/cm<sup>3</sup>≒65.2%を有する。

この合金粉末の粒度分布曲線の測定は、次の

値を生じる：

$>500\mu m = 3.6 w/o$      $63\sim90\mu m = 10.1 w/o$   
 $355\sim500\mu m = 2.3 w/o$      $45\sim63\mu m = 8.3 w/o$   
 $250\sim355\mu m = 6.7 w/o$      $32\sim45\mu m = 1.1 w/o$   
 $180\sim250\mu m = 8.9 w/o$      $25\sim32\mu m = 10.2 w/o$   
 $125\sim180\mu m = 18.4 w/o$      $<25\mu m = 3.0 w/o$   
 $90\sim125\mu m = 27.3 w/o$

この合金粉末の化学分析は、次の組成を生じる：

$Al = 2.85 w/o$   
 $V = 10.10 w/o$   
 $Fe = 2.80 w/o$   
 $Si < 0.05 w/o$   
 $H = 0.013 w/o$   
 $N = 0.018 w/o$   
 $C = 0.06 w/o$   
 $O = 0.145 w/o$   
 $Ca = 0.08 w/o$   
 $Mg < 0.01 w/o$

残分 Ti

この合金粉末の金属組織学的検査は、粒子が均一な組織構造及び安定化された $\alpha$ -相を有することを示す。

復代理人 井理士 矢野 敏雄

